

SÉRIE A, N° 44.

N° D'ORDRE :

50

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ.

PAR

M. HENRI YVELIN DE BÉVILLE.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA CYCLOHEXANONE ET DE
LA MÉTAMÉTHYLCYCLOHEXANONE ACTIVE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
BOUVEAULT,	} <i>Examineurs.</i>
PERRIN,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

SÉRIE A, N° 44.

N° D'ORDRE :

50

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ.

PAR

M. HENRI YVELIN DE BÉVILLE.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA CYCLOHEXANONE ET DE
LA MÉTAMÉTHYLCYCLOHEXANONE ACTIVE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1909, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER,	<i>Président.</i>
BOUVEAULT,	} <i>Examineurs.</i>
PERRIN,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL, Professeur..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOUSSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
Professeurs	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
Professeurs adjoints ...	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
Secrétaire	A. GUILLET.	

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

SUR

QUELQUES DÉRIVÉS DE LA CYCLOHEXANONE

ET

DE LA MÉTAMÉTHYLCYCLOHEXANONE ACTIVE.

INTRODUCTION.

Nous avons, dans le présent travail, cherché à établir quel est le mode d'action des composés organomagnésiens de la série grasse et de la série aromatique, sur quelques nouvelles cétones cycliques à chaînes latérales non saturées.

Nous nous sommes adressé dans ce but à la dibenzylidèncyclohexanone et à la benzylidènemétaméthylcyclohexanone active.

Ce travail se divise en trois Parties :

Dans la première, nous avons étudié la préparation de quelques dérivés de condensation obtenus en fixant deux restes d'aldéhyde sur la cyclohexanone.

Cette fixation a lieu sur les CH^2 voisins du carbonyle.

Dans la seconde Partie, nous avons étudié l'action des dérivés organomagnésiens sur la dibenzylidèncyclohexanone.

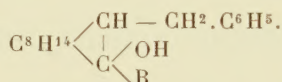
Dans la troisième, nous avons fait agir les mêmes réac-

tifs sur la benzylidènemétaméthylcyclohexanone active, composé monosubstitué.

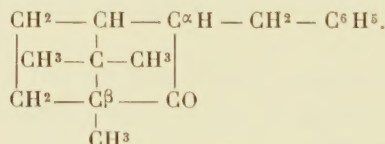
Avant de commencer l'exposé de ces recherches qui ont été inspirées par M. Haller et exécutées sous sa bienveillante et haute direction, je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour les nombreux et savants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces travaux.

MM. Haller et Bauer avaient tenté, en 1906, de préparer les alcoylbenzylbornéols tertiaires ⁽¹⁾ à partir du benzylcamphre et de quelques composés organomagnésiens.

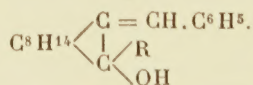
Ces composés devaient correspondre à la formule générale



Ces tentatives échouèrent et ils attribuèrent l'inaptitude réactionnelle des alcoylcamphres vis-à-vis des organomagnésiens à un empêchement stérique, le radical carbonyle se trouvant placé dans ces composés entre un carbone tertiaire α d'une part et un carbone quaternaire β de l'autre :



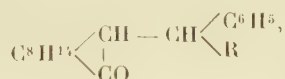
A la suite de ces recherches, ils firent agir les mêmes organomagnésiens sur le benzylidèncamphre ⁽²⁾, espérant obtenir des combinaisons de la forme



⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 677.

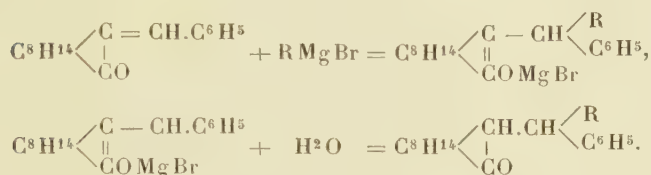
⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 971.

Mais contre toute attente, au lieu des alcools tertiaires cherchés, ils obtinrent des composés de la forme

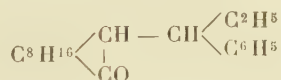


composés dans lesquels le radical hydrocarboné s'est fixé sur la liaison éthylénique — C = CH du benzalcamphre.

Ils ont démontré que la réaction peut se traduire par les équations :

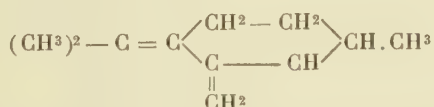


Au cours de nos recherches, M. E. Bædtker ⁽¹⁾ a étudié l'action des organomagnésiens sur l'éthylmenthone et la benzyldènementhone. Les résultats qu'il obtint confirmèrent ceux de M. Haller : pour l'alcoylmenthone il y a empêchement stérique, mais avec la benzyldènementhone et l'éthylbromure de magnésium, par exemple, il obtint un menthoéthylphénylméthane de formule :



par une réaction tout à fait analogue.

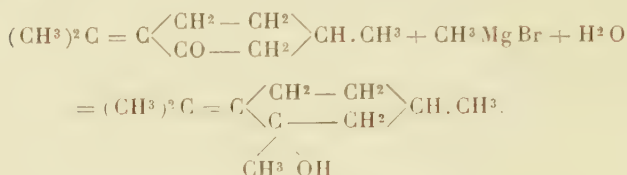
D'autre part, Grignard ⁽²⁾, en 1901, a obtenu le méthènementhane de formule :



⁽¹⁾ *Comptes rendus*, juillet 1907.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXIV, p. 483.

en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la pulégone. L'hydrocarbure qui prend naissance dérive vraisemblablement, par perte d'eau, d'un alcool tertiaire intermédiaire qui n'a pu être isolé et qui se formerait d'après l'équation :

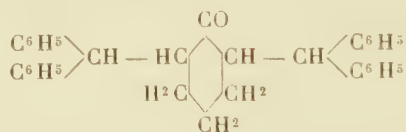


Dans cette réaction, le groupe carbonyle seul est atteint.

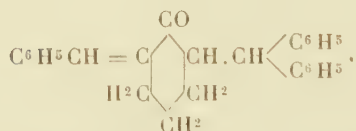
Nous sommes arrivé à des résultats du même ordre, avec la benzylidènemétaméthylcyclohexanone.

Enfin M. Köhler (¹), au cours de nos recherches, a publié un travail sur l'action du bromure de phénylmagnésium sur la dibenzylidènemétaméthylcyclohexanone.

Cet auteur a obtenu, en dernière analyse, des cétones saturées stéréoisomères appartenant aux deux types suivants :



et



Nous ferons remarquer toutefois que M. Köhler introduit la dibenzylidène-β-méthylhexanone en poudre dans un excès de bromure de phénylmagnésium. Les phénomènes qu'il décrit sont comparables à ceux que nous avons

¹) *Chem. Amer. Journ.*, 1907, p. 370.

observés nous-même dans l'emploi de la dibenzylidène-cyclohexanone. Mais cette méthode, qui consiste à additionner le dérivé magnésien du corps cétonique en poudre, ne nous a pas donné de résultats satisfaisants avec les cétones que nous avons étudiées.

Nos recherches ont donné des résultats qui viennent à l'appui de ceux que nous venons d'exposer.

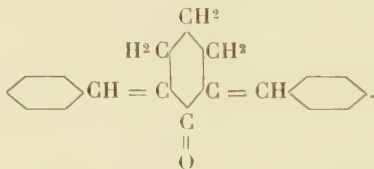
PREMIÈRE PARTIE.

CONDENSATION DE QUELQUES ALDÉHYDES AROMATIQUES
AVEC LA CYCLOHEXANONE.

Préparation de dérivés bisubstitués symétriques.

Dibenzylidèncyclohexanone.

Petrenko-Kritschenko et Arzibascheff (1) avaient obtenu, en 1896, la dibenzylidèncyclohexanone en condensant 2^{mol} d'aldéhyde benzoïque avec 1^{mol} de cyclohexanone en présence d'éthylate de sodium. Le produit ainsi préparé répond à la formule :



Les auteurs n'indiquent pas dans leur Mémoire les rendements qu'ils ont obtenus. Après quelques essais peu satisfaisants avec l'éthylate de sodium, nous avons réalisé cette condensation avec un rendement théorique en lui substituant la pyridine additionnée de quelques gouttes de pipéridine. Ces bases, dont il suffit d'ailleurs d'employer de petites quantités, agissent seulement comme catalyseurs.

Knœvenagel avait également employé comme agent de condensation la pipéridine ou d'autres bases secondaires, dont quelques gouttes suffisaient à assurer la condensa-

(¹) *Ber.*, t. XXIX, 1896, p. 2051.

tion. Mais nous avons observé que la pipéridine employée seule agit sensiblement moins bien que si l'on additionne les produits en réaction de quelques centimètres cubes de pyridine.

Mode opératoire. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on verse 49^g (0^{mol}, 5) de cyclohexanone et 106^g (1^{mol}) d'aldéhyde benzoïque. Puis on ajoute au mélange 25^{cm}³ de pyridine et 30 gouttes de pipéridine.

Le mélange est porté à l'ébullition. On chauffe pendant 8 heures environ. Dès le début, la masse jaunit et bientôt prend une teinte rouge foncé. On laisse refroidir le contenu du ballon et on le verse dans un grand excès d'acide chlorhydrique concentré.

Une huile rouge foncé surnage qui se prend au bout de quelques minutes en une masse cristalline. On l'essore, on la lave à l'eau, puis on la traite par une solution de carbonate de soude afin d'éliminer l'acide benzoïque qui a pu se former au cours de la réaction. On filtre à nouveau et l'on cristallise dans l'alcool éthylique à l'ébullition.

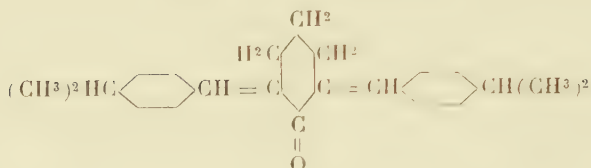
Il se sépare par refroidissement des paillettes jaunes, brillantes. Une deuxième cristallisation donne le produit à l'état de pureté.

Ce composé fond à 117°-118°. Il est assez difficilement soluble dans l'alcool; soluble dans le benzène, le toluène, l'acétone; très peu dans l'éther. Toutes les propriétés physiques observées par nous sont identiques à celles données par les auteurs qui ont étudié ce corps.

Un mélange de cyclohexanone et d'aldéhyde benzoïque, fait suivant les proportions équimoléculaires, donne, dans les mêmes conditions, le même produit : on n'obtient pas le dérivé monobenzylidénique.

Ayant obtenu un rendement théorique par l'emploi de cette méthode, nous avons songé à la mettre en pratique avec d'autres aldéhydes aromatiques.

Dicuminylidèncyclohexanone



On fait un mélange de 10^g (0^{mol}, 1) de cyclohexanone et de 30^g (0^{mol}, 2) d'aldéhyde cuminique. On ajoute 10^{cm} de pyridine et 15 gouttes de pipéridine. Ce mélange est porté à l'ébullition pendant 6 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le liquide brunit légèrement. Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans un excès d'acide chlorhydrique concentré pour neutraliser les bases.

La couche huileuse surnageante ne présentant aucun signe de cristallisation, on la sépare dans un entonnoir à robinet. On la lave à l'eau, puis on la soumet à l'entraînement par la vapeur d'eau pour éliminer la cétone et l'aldéhyde qui n'ont pas réagi.

Le résidu de cette opération se prend par refroidissement en une masse cristalline.

On essore, puis on dissout dans l'alcool éthylique bouillant. Par refroidissement, il se sépare de longues et belles aiguilles jaune clair.

Ce produit fond à 151° .

Il est insoluble dans l'eau; soluble dans le benzène, le toluène, l'acétone. Dans l'alcool il est assez soluble à chaud et très peu à froid.

Le rendement est très mauvais, contrairement à ce qui se passe avec l'aldéhyde benzoïque.

Dans cette opération nous n'avons obtenu que 1^s de produit, soit 3 pour 100 de la théorie.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.	0,1936	0,2017
» de CO ²	0,6176	0,6428
» de H ² O	0,1458	0,1532

	Trouvé.		Calculé.
C pour 100.....	87,0	86,92	87,15
H » 	8,42	8,49	8,38

Pour améliorer les rendements, nous avons essayé de *substituer à la pipéridine le chlorure de zinc fondu*.

Nous avons opéré de la manière suivante :

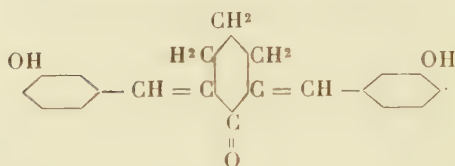
Un mélange de 25^g d'aldéhyde cuminique et de 8^g de cyclohexanone, additionné de chlorure de zinc, est chauffé pendant 2 heures à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant.

Après refroidissement, la masse est reprise par l'eau : il se sépare une huile qui bientôt se prend en une masse brun rouge. On dissout celle-ci dans l'alcool à l'ébullition. Le produit de condensation cristallise par refroidissement de la solution alcoolique.

Nous avons obtenu dans cette opération 7^g de dicumylnylidèncyclohexanone, soit un rendement de 25 pour 100 environ de la théorie.

Cette nouvelle manière de procéder est donc préférable dans ce cas à la méthode pyridine-pipéridine qui donne un rendement théorique avec l'aldéhyde benzoïque.

Dimétoxybenzylidénecyclohexanone



Dans un ballon on fait un mélange de 5^g ($\frac{1}{20}$ mol) et de 20^g ($\frac{2}{20}$ mol) d'aldéhyde métoxybenzoïque. On ajoute ensuite 10^{cm³} de pyridine et 15 gouttes de pipéridine. *On chauffe au bain-marie seulement.* Ce point est très important, car, si l'on porte le mélange à une température supérieure à 100°, toute la masse se résinifie. Au début l'aldéhyde se dissout, puis le mélange brunit. Après 2 heures de chauffe, tout le contenu du ballon s'est transformé en une masse solide, cristalline. On dissout celle-ci dans l'acide acétique, on reprécipite par l'eau et l'on filtre. Le produit de condensation est purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique.

Le rendement est théorique.

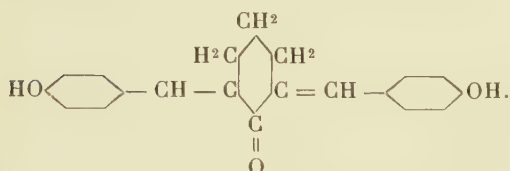
Ce corps se présente sous l'aspect de cristaux jaunes fondant à 212°.

Il est presque insoluble dans le benzène, soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

L'analyse de ce produit nous a fourni les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2177	0,2035
» de CO ²	0,6248	0,5805
» de H ² O.....	0,1168	0,1073
	Trouvé.	
C pour 100.....	78,27	78,18
H pour 100.....	6,00	5,93
		Calculé.
		78,43
		5,88

Diparaoxybenzylidèncyclohexanone



Pour préparer ce corps on opère suivant la méthode que nous avons déjà indiquée pour les termes précédents, en employant les quantités théoriques d'aldéhyde et de cyclohexanone nécessaires à la condensation. Leur mélange est additionné de 10^{cm³} de pyridine et de 15 gouttes de pipéridine et *chauffé à 100° au bain-marie*, afin d'éviter la formation des produits résineux qui prennent naissance au-dessus de cette température, comme cela a lieu pour l'isomère méta. L'aldéhyde entre d'abord en solution, puis le liquide devient de plus en plus foncé. Au bout de quelque temps, il se dépose peu à peu sur les parois du ballon un produit solide et, après 5 heures de chauffe, le contenu s'est pris en une masse solide. On la traite par l'acide acétique pour neutraliser les bases. On lave à l'eau et l'on sèche la masse cristalline.

On recristallise dans l'alcool éthylique. Par refroidissement il se sépare de petits cristaux jaune verdâtre.

Le rendement est théorique.

Ce produit fond à 274°.

Il est insoluble dans le benzène, le toluène, le chloroforme, soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'acide acétique.

L'analyse a donné les résultats :

Poids de substance	0,2034
» de CO ²	0,5840
» de H ² O.	0,1084

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	78,30	78,43
H pour 100	5,96	5,88

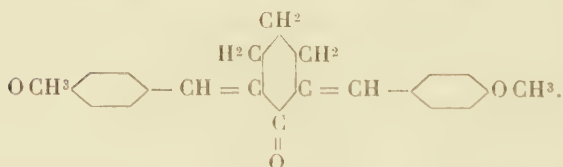
Essai de condensation de la cyclohexanone
avec l'aldéhyde orthoxybenzoïque.

Nous avons opéré de la même manière que pour les autres aldéhydes oxybenzoïques, en chauffant quelques heures au bain-marie un mélange fait dans la proportion de 2^{mol} d'aldéhyde salicylique pour 1^{mol} de cyclohexanone et additionné de pyridine et de pipéridine.

On ne constate pas la formation de produits solides comme dans les cas précédents. Le mélange prend seulement une coloration brun foncé.

Après traitement de la masse refroidie, par l'acide acétique, nous avons obtenu un produit huileux, épais, constitué en majeure partie par l'aldéhyde et la cétone qui n'avaient pas réagi et par une certaine quantité de produits résineux d'où nous n'avons pu extraire aucun composé défini.

Diparaméthoxybenzylidénecyclohexanone



Préparation. — A un mélange de 7^g,5 de cyclohexanone et de 20^g d'aldéhyde anisique on ajoute 8^{cm}³ de pyridine et 10 gouttes de pipéridine. On chauffe à l'ébullition pendant 8 heures environ. Le liquide jaunit seulement et reste limpide. Après refroidissement, on traite par l'acide acétique et l'on reprécipite par addition d'eau.

Le meilleur procédé consiste à ajouter à la solution acétique portée à l'ébullition assez d'eau pour amener un commencement de précipité. En laissant refroidir lentement cette solution étendue, le produit se sépare cristallisé. On filtre et l'on fait recristalliser dans le benzène.

On obtient ainsi 4^g de beaux cristaux jaunes fondant à 160°.

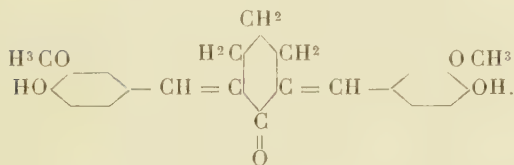
Ce produit est soluble dans le benzène, le toluène, l'alcool et l'acide acétique.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

Poids de substance	0,2082
» de CO ²	0,6015
» de H ² O	0,1233

	Trouvé.	Calculé
C pour 100.....	78,80	79,04
H pour 100.....	6,62	6,58

Diparaoxymétaméthoxybenzylidénecyclohexanone
(produit de condensation de la cyclohexanone
avec la vanilline).



Nous avons préparé ce corps en procédant de la manière suivante : 10^g de cyclohexanone et 25^g de vanilline sont versés dans un ballon et additionnés de 10^{cm³} de pyridine et de 15 gouttes de pipéridine. On agite la masse. Le mélange brunit au moment même où l'on introduit les bases. On porte à l'ébullition. Le contenu du ballon prend rapidement une teinte rouge foncé. On chauffe pendant quelques heures.

Après refroidissement, on traite par l'acide acétique en

procédant comme dans l'opération précédente : la solution acétique est portée à l'ébullition et additionnée d'une petite quantité d'eau. Par refroidissement lent, cette solution abandonne un précipité floconneux. On ajoute alors un grand excès d'eau et l'on fait bouillir quelque temps, ce qui permet au précipité de se rassembler rapidement. On filtre, on essore et l'on sèche le produit ainsi obtenu. Il est ensuite redissous dans l'alcool. La solution alcoolique concentrée à l'ébullition abandonne par refroidissement des aiguilles microscopiques jaunes.

Rendement : 50 pour 100 de la théorie.

Ce produit fond à 171°.

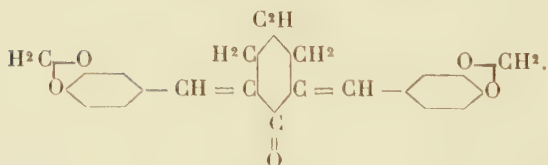
Peu soluble dans le benzène, très soluble dans l'alcool à chaud (solution verte), peu à froid.

Par la soude, il donne une coloration rouge sang.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de substance.	0,1934	0,1852	
» de CO ²	0,5096	0,4885	
» de H ² O	0,1049	0,0996	
	Trouvé.		Calculé.
C pour 100.	71,86	71,94	72,13
H pour 100	6,06	6,01	6,02

Dipipéronylidèncyclohexanone



On mélange 1^{mol} de cyclohexanone avec 2^{mol} de pipéronal et l'on ajoute quelques centimètres cubes de pyridine et une quinzaine de gouttes de pipéridine comme pour les condensations déjà décrites. On chauffe à l'ébullition

pendant 8 à 10 heures. La masse, qui a pris une coloration presque noire, est traitée, après refroidissement, par un excès d'acide chlorhydrique. Le produit épais, noir, qu'on sépare ainsi est soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau pour éliminer la cyclohexanone et le pipéronal qui n'ont pas réagi et peuvent être récupérés de cette manière.

Le résidu qui contient le dérivé cherché cristallise difficilement. On le dissout dans l'acide acétique. La solution concentrée à chaud abandonne par refroidissement une huile qui surnage et se prend, après quelques heures, en une masse semicristalline. On entraîne les impuretés en la lavant à froid avec de l'acide acétique étendu. On filtre et l'on sèche. La poudre cristalline ainsi séparée est recristallisée dans le toluène.

On peut également traiter le résidu obtenu après entraînement à la vapeur d'eau par l'alcool éthylique dans lequel le produit de condensation est très peu soluble même à chaud. On arrive ainsi à l'avoir assez pur, l'alcool enlevant les impuretés. Le résidu repris par le toluène donne de suite les cristaux cherchés.

Le rendement ne dépasse pas 20 pour 100 de la théorie.

Le point de fusion de ce corps est de 188°.

Il est soluble dans le benzène, le toluène, l'acide acétique, insoluble dans l'alcool.

A l'analyse, il a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2246	0,2130
» de CO ²	0,5986	0,5683
» de H ² O	0,1002	0,0954
	Trouvé.	
C pour 100.	72,70	72,77
H pour 100	4,99	5,00
		Calculé.
		72,93
		4,97

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DES COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS SUR LA DIBENZYLIDÈNECYCLOHEXANONE.

De ces divers produits de condensation de la cyclohexanone et des aldéhydes aromatiques, le dérivé dibenzylidénique est celui qui se prépare le plus facilement.

Pour appliquer la réaction de Grignard sur les cétones cycliques présentant une double liaison dans les chaînes latérales, nous avons donc utilisé cette matière première facilement abordable.

Parmi les dérivées organomagnésiens que nous avons employés, le bromure de phénylmagnésium est le seul nous ayant conduit à des résultats positifs.

De multiples essais tentés dans le but d'obtenir des dérivés avec les organomagnésiens de la série grasse n'ont donné aucun résultat.

Action du bromure de phénylmagnésium.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la dibenzylidènegcyclohexanone est très différente suivant le mode opératoire suivi.

En employant l'éther comme dissolvant, c'est-à-dire avec une solution très étendue, puisque la cétone y est très peu soluble, nous avons obtenu, avec de très mauvais rendements, un produit qu'il ne nous a pas été possible d'identifier, malgré de nombreux essais.

En dissolvant la dibenzylidènegcyclohexanone dans le benzène ou le toluène et opérant en solution assez concen-

trée, nous avons obtenu de très petites quantités d'un produit qui résulte de la fixation d'un groupe hydrocarboné sur la cétone.

Enfin, si nous projetons la cétone en poudre dans le bromure de phénylmagnésium ainsi qu'a fait Köhler ⁽¹⁾ pour la dibenzylidène- β -méthylcyclohexanone, il y a réaction très vive, il est vrai, mais il nous a été impossible, malgré plusieurs tentatives pratiquées dans des conditions différentes, d'obtenir aucun produit défini.

Mode opératoire.

1° *En présence d'éther anhydre.* — On a d'abord préparé du bromure de phénylmagnésium en quantité légèrement supérieure à celle correspondant à la théorie pour la fixation de deux groupes hydrocarbonés sur la dibenzylidénecyclohexanone.

[Des essais ultérieurs ont montré que la quantité relative d'organomagnésien n'influit pas sur les résultats obtenus.]

Nous avons employé du magnésium en ruban qui s'attaque très facilement et presque complètement. La solution étherée du bromure de phénylmagnésium obtenu est filtrée sur du coton de verre préalablement séché pour éliminer les petites quantités de magnésium non dissous.

Dans le liquide on verse, par petites portions, une solution saturée à froid de 9^g de dibenzylidénecyclohexanone dans 2^l environ d'éther anhydre.

A chaque addition de cette solution, il se produit une coloration rouge foncé qui est accompagnée de la formation d'un précipité. Mais cette coloration disparaît aussitôt et la masse redevient incolore. Toutefois, si l'on n'emploie pas un excès d'organomagnésien, la coloration rouge dis-

(¹) *Chem. Amer. Journ.*, 1907, p. 370.

paraît de plus en plus lentement et, à un moment donné, vire au rouge foncé d'un seul coup : le virage est très net. Si l'on chauffe à température d'ébullition de l'éther, la coloration persiste. Quel que soit le temps de chauffe, les résultats d'ailleurs ne varient pas. La réaction est, en effet, pour ainsi dire instantanée, et la décomposition peut être effectuée aussitôt que toute la dibenzylidèncyclohexanone a été versée.

Les proportions respectives de bromure de phénylmagnésium et de cétone sont également indifférentes. Le résultat demeure encore le même, soit qu'on n'atteigne pas le virage rouge, soit qu'on le dépasse notablement. Dans ce dernier cas, toutefois, on risque d'obtenir une quantité plus abondante de produits résineux.

Nous n'avons jamais retrouvé, au cours de ces essais, de dibenzylidèncyclohexanone inaltérée.

La décomposition du dérivé organomagnésien est faite au moyen d'eau glacée et l'excès de magnésie dissous dans l'acide acétique.

La solution éthérée rouge surnageante est séparée dans un entonnoir à robinet et lavée à l'eau, puis séchée sur le sulfate de soude anhydre. L'éther est chassé par distillation au bain-marie jusqu'à réduction à environ 100^{cm}³. On verse dans un cristalliseur et on laisse évaporer à l'air l'éther restant.

Dans ces conditions, en partant de 9^g de dibenzylidèncyclohexanone, nous avons obtenu 1^g, 5 d'un produit blanc cristallisé, noyé dans une masse résineuse. Les rendements de plusieurs opérations ont été extrêmement variables, le plus souvent nuls. Le nombre que nous citons est le meilleur obtenu.

Ce produit blanc est, après filtration, recristallisé dans l'acétone.

Très soluble dans le benzène et le toluène.

Soluble dans l'alcool et l'acétone.

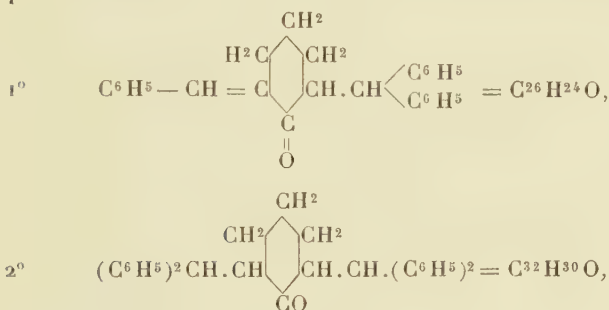
Il fond à 162° en devenant rouge et se détruit au-dessus de cette température.

L'analyse de ce composé a donné les résultats :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2155	0,2097
» de CO ²	0,5700	0,5535
» de H ² O.....	0,1100	0,1040

	Trouvé.	
C pour 100.....	72,13	71,98
H pour 100	5,71	5,54

S'il s'était fixé un ou deux radicaux hydrocarbonés sur la dibenzylidèneglycylcyclohexanone, il se serait formé les composés suivants :



pour lesquels le calcul donne :

(1)	C pour 100....	88,63	H pour 100....	6,81
(2)	C pour 100....	89,30	H »	6,98

Les résultats ne correspondent donc pas à ces deux composés qui semblaient devoir se former.

Le poids moléculaire du corps obtenu, déterminé par ébullioscopie dans l'acétone, a donné les résultats suivants :

Température d'ébullition de l'acétone pure.....	56°, 19
Poids d'acétone employé.....	64 ^g , 9

	I.	II.	III.
Poids de substance...	0,625	0,913	1,181
T, ébullition const....	56°,28	56°,32	56°,36
Écart de température.	0°,09	0°,13	0°,17
Poids moléculaire.....	178,69	178,76	180,70

Alors que les poids moléculaires sont :

1°	Pour $C^{26}H^{24}O$	352
2°	Pour $C^{32}H^{30}O$	430

En raison de la très grande difficulté qu'il y a à préparer ce produit qui, dans la plupart des cas, ne se forme pas du tout et que nous n'avons pu obtenir que trois fois avec de très mauvais rendements, nous avons dû renoncer à en poursuivre l'étude.

II. — Action du bromure de phénylmagnésium sur la cyclohexanone en présence de toluène pur et sec.

Pour varier les conditions d'expérience, température et concentration, nous avons substitué le toluène à l'éther comme dissolvant de la dibenzylidèncyclohexanone, car elle y est assez soluble.

Nous avons opéré de la manière suivante dans l'essai qui nous a donné les meilleurs résultats :

Le bromure de phénylmagnésium a été obtenu en faisant agir 2^g,4 de magnésium sur 16^g de bromobenzène en présence d'éther anhydre. Quand ce produit est obtenu, on chasse l'éther, puis on ajoute une petite quantité de toluène anhydre. On verse ensuite peu à peu une solution toluénique concentrée de 9^g de dibenzylidèncyclohexanone. A chaque addition il se manifeste une coloration rouge intense qui disparaît aussitôt. Il se produit aussi un fort dégagement de chaleur.

Quand toute la cétone a été ajoutée, le liquide reste clair.

[Ceci tient à la présence d'un excès de Grignard; en effet le liquide vire tout entier au rouge au moment où le bromure de phénylmagnésium et la cétone se trouvent en quantités équimoléculaires.]

En chauffant, apparaît une coloration jaune qui persiste. Le contenu du ballon est maintenu à l'ébullition pendant 5 heures.

Après refroidissement on décompose par addition d'eau glacée, puis on dissout la magnésie en excès par l'acide chlorhydrique étendu et froid.

La solution toluénique surnageante est séparée dans un entonnoir à robinet et lavée à l'eau pour éliminer complètement l'excès d'acide; enfin on la sèche sur le SO^4Na^2 sec.

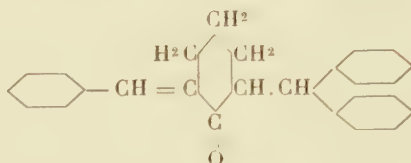
On distille le toluène de manière à réduire le volume de la solution à environ 50^{cm}³ et l'on verse dans un cristalliseur.

Ce résidu se présente sous l'aspect d'un sirop épais noir où apparaît après quelque temps un corps solide noyé dans la masse des produits résineux. On reprend par une petite quantité d'alcool et l'on porte à l'ébullition. En laissant refroidir un peu, il se sépare un corps blanc. On filtre rapidement la solution alcoolique encore chaude. On obtient ainsi un peu moins de 1^g d'un produit cristallisé fondant vers 235° qu'on purifie par cristallisation dans le benzène.

L'analyse a donné comme résultats :

	I.		II.
Poids de substance.	0,2020		0,2115
» de CO^2	0,6532		0,6845
» de H^2O	0,1272		0,1289
	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{24}\text{O}$.
C pour 100.....	88,19	88,26	88,63
H pour 100.....	7,04	6,82	6,81

Ces nombres montrent qu'il y a fixation d'un seul groupe hydrocarboné sur la dibenzylidèncyclohexanone ; le composé répond donc à la formule



Ce produit fond pur à 245°-246°.

Il est peu soluble dans l'alcool, soluble dans le chloroforme, le benzène, le toluène, l'acétone, l'acide acétique.

Rendement : 6 pour 100 de la théorie en produit brut.

Malgré tous nos efforts pour préparer ce corps en quantité suffisante, soit dans les mêmes conditions, soit en faisant varier la concentration, le temps de chauffe et les proportions relatives de cétone et d'organomagnésien, nous n'avons pu parvenir à l'obtenir qu'une autre fois et avec des rendements encore inférieurs. Nous avons donc dû renoncer à poursuivre nos recherches de ce côté.

Essai de préparation d'un dérivé benzoylé du produit précédent.

A la suite de ces résultats peu satisfaisants nous avons songé à ajouter du chlorure de benzoyle au composé organomagnésien formé par action du bromure de phénylmagnésium sur la dibenzylidèncyclohexanone. Nous espérons obtenir ainsi un dérivé benzoylé qui, par saponification, aurait régénéré le produit fondant à 245° obtenu dans l'opération précédente.

M. Bødker ⁽¹⁾ a en effet réalisé une série de réactions de cette nature lors de ses travaux sur la benzyldène-menthone.

(¹) *Comptes rendus*, juillet 1907.

Nos prévisions ne se sont réalisées qu'en partie cependant. Nous avons bien obtenu un dérivé benzoylé et d'autre part nous avons pu le saponifier; mais le produit de saponification, quoique ayant la même composition centésimale que le corps fondant à 245° , ne lui est pas identique.

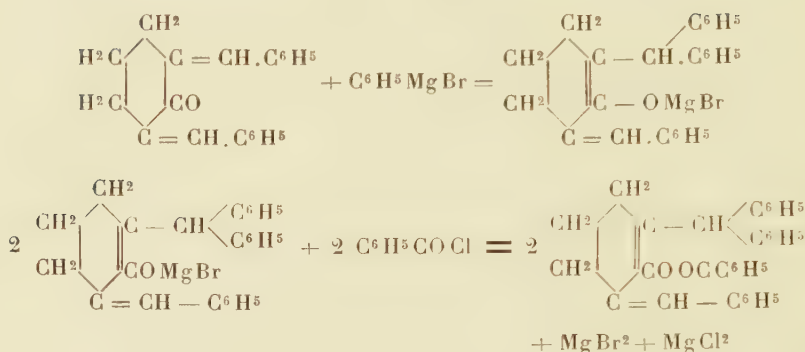
Mode opératoire. — On prépare le bromure de phénylmagnésium en quantité nécessaire pour la fixation de 1^{mol} de ce composé sur la dibenzylidèncyclohexanone, scit par exemple avec 8^{g} de bromobenzène et $1^{\text{g}},2$ de magnésium. Puis on ajoute peu à peu une solution benzénique ou toluénique de 13^{g} de dibenzylidèncyclohexanone en évitant de dépasser le virage rouge qui se produit sur la fin. On verse alors immédiatement 7^{g} de chlorure de benzoyle. Ces proportions correspondent à $\frac{4}{20}$ de molécule. On chauffe : au bout de quelques minutes, il se forme un précipité qui augmente peu à peu. On maintient pendant 45 minutes environ à l'ébullition. On filtre pour séparer les dérivés halogénés du magnésium. On distille le benzène ou le toluène jusqu'à réduction au volume de 100^{cm^3} environ.

On verse cette solution dans un cristalliseur et on l'aditionne de quelques centimètres cubes d'alcool absolu. Celui-ci précipite le dérivé benzoylé formé; on cristallise dans l'acétone.

Ce composé a donné les résultats analytiques suivants :

Poids de substance	0,1863	
» de CO^2	0,5922	
» de H^2O	0,1040	
		Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{28}\text{O}^2$.
	Trouvé.	
C pour 100	86,69	86,80
H pour 100	6,18	6,13

La réaction peut se traduire par les équations



Ce produit fond à 170°.

Il est insoluble dans l'alcool; soluble dans l'acétone, très soluble dans le benzène, le toluène, le chloroforme.

Dans cette opération, nous avons obtenu 45,5 de produit, soit environ 30 pour 100 de la théorie.

Le rendement dans ce dernier cas est donc bien meilleur que celui obtenu quand on ne passe pas par l'intermédiaire du chlorure de benzoyle.

Saponification du dérivé benzoylé précédent.

2^g du dérivé benzoylé sont additionnés d'une solution de soude alcoolique en quantité très faiblement supérieure à celle exigée par la théorie. On chauffe à l'ébullition pendant 1 heure. Le produit primitif qui est insoluble dans l'alcool se dissout peu à peu en présence de soude. Au bout de 1 heure, il est entièrement dissous. Par refroidissement il se sépare un produit cristallisé.

Les résultats analytiques de ce produit sont les suivants :

	I.	II.
Poids de substance.	0,1978	0,1929
» de CO ²	0,6405	0,6240
» de H ² O	0,1235	0,1217

	Trouvé.			Trouvé pour le corps 245°.	
	I.	II.	Calculé.		
C	88,33	88,22	88,63	88,19	88,26
H pour 100..	6,98	7,05	6,81	7,04	6,82

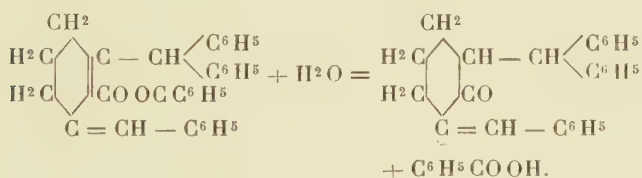
Si les résultats analytiques concordent, ce dernier corps n'est cependant pas identique à celui fondant à 245° et obtenu sans passer par le chlorure de benzoyle.

En effet le produit de saponification que nous décrivons fond à 134°-135°, c'est-à-dire 110° plus bas.

Nous l'avons obtenu en belles aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool sauf à l'ébullition, solubles dans l'éther, l'acétone, le benzène :

Rendement 0^g,5 = 35 pour 100

La saponification du dérivé benzoylé peut se traduire par l'équation



Nous avons tenté de benzoyler à nouveau ce produit de saponification. Mais cet essai n'a donné aucun résultat. Le produit est resté inattaqué.

Action du chlorure de benzoyle sur les produits de réaction du bromure de *p*-toluylmagnésium sur la dibenzylidèncyclohexanone.

Dans l'action directe du bromure de toluylmagnésium sur la dibenzylidèncyclohexanone, nous n'avons pu isoler de produits définis analogues à ceux obtenus avec le bromure de phénylmagnésium.

Aussi avons-nous cherché à passer ici encore par l'intermédiaire du chlorure de benzoyle.

Nous avons opéré exactement comme dans le cas du bromure de phényle :

En opérant sur 1^g de magnésium, 8^g,5 de *p*-bromotoluène et 13^g de dibenzylidèncyclohexanone.

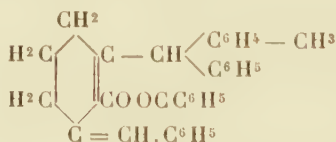
Les phénomènes observés sont exactement les mêmes que pour l'homologue inférieur, mais nous n'avons pu isoler que 1^g environ de produit brut qui nous a laissé après purification 0^g,6 d'un corps blanc cristallisé fondant à 180°.

L'analyse de ce composé a donné comme résultats :

Poids de substance.	0,2033
» de CO ₂	0,6158
» de H ₂ O.....	0,1164

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	86,62	88,81
H pour 100.....	6,40	6,38

Ce qui correspond à la formule



Il est très peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acétone, le toluène, le chloroforme.

**Action des organomagnésiens de la série grasse
sur la dibenzylidèncyclohexanone.**

Malgré des essais multiples tentés dans le but d'obtenir des dérivés avec les iodures de méthyle, d'éthyle et de propyle *n*, nous n'avons pu obtenir aucun résultat positif. Nous avons toujours constaté la formation de produits résineux, d'où nous n'avons réussi à extraire aucun corps défini.



TROISIÈME PARTIE.

ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES SUR LA BENZYLIDÈNEMÉTAMÉTHYLCYCLOHEXANONE ACTIVE.

A la suite des résultats peu satisfaisants obtenus avec la dibenzylidèncyclohexanone nous avons décidé de poursuivre nos recherches avec une autre cétone du même type, et nous avons choisi la benzylidènemétaméthylcyclohexanone active.

Préparation de la benzylidène- β -méthylcyclohexanone.

Wallach, qui a le premier préparé les dérivés mono et dibenzylidénique de la métaméthylcyclohexanone en 1896⁽¹⁾, et Tétry, qui à son tour a préparé et étudié ces mêmes composés⁽²⁾, donnent très peu de détails sur cette opération qu'il est nécessaire de faire dans des conditions bien déterminées si l'on veut avoir le dérivé monosubstitué avec des rendements acceptables.

[La méthylcyclohexanone se prépare avec la pulégone. Celle-ci est contenue dans l'essence de menthe pouliot dans la proportion de 70 pour 100 en moyenne. Une seule distillation fractionnée sous pression atmosphérique permet de l'avoir assez pure pour la préparation de la β -méthylcyclohexanone. A cet effet, on chauffe 100 parties

(¹) WALLACH, *Ber.*, t. XXIX, 1896, p. 1596. — *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVI, p. 1978.

(²) TÉTRY, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 303.

de pulégone et 80 parties d'eau pendant 12 à 15 heures en autoclave à 250°-260°. Le rendement en β -méthylcyclohexanone atteint 60 pour 100. Elle distille à 169 $^{\circ}_{760}$.]

Pour préparer le produit de condensation monosubstitué, on fait un mélange équimoléculaire de *m*-méthylcyclohexanone et d'aldéhyde benzoïque. D'autre part, on prépare une solution d'éthylate de sodium en dissolvant 23 g (1 mol) de sodium dans 400 $^{cm^3}$ d'alcool absolu.

Cette solution, préalablement refroidie, est versée en une seule fois dans le mélange d'aldéhyde et de cétone. On agite la masse qui jaunit aussitôt et prend rapidement une coloration rouge, en même temps qu'il se produit une grande élévation de température.

On agite ainsi pendant 30 secondes environ; en aucun cas il ne faut dépasser 1 minute sous peine de n'obtenir que du dérivé dibenzylidénique et une grande quantité de résines. On verse le contenu du ballon dans un grand excès d'eau froide. Il se dépose une couche huileuse jaune orangé.

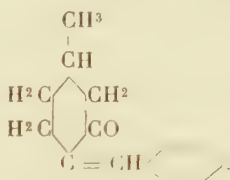
On décante, on reprend l'huile par l'éther et on lave à l'eau jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage. La solution étherée est séchée sur le sulfate de soude anhydre, puis l'éther chassé par distillation au bain-marie.

Il reste un liquide rouge foncé qu'on soumet alors à la distillation fractionnée sous pression réduite.

Sous 12 mm de pression de mercure il passe d'abord, à 75°-80°, une certaine quantité de cétone et d'aldéhyde qui ne sont pas entrées en réaction, puis de 180° à 200° distille un liquide jaune clair presque exclusivement constitué par la benzylidène- β -méthylcyclohexanone. Ce liquide cristallise rapidement. Le résidu rouge qui ne distille qu'au-dessus de 300° contient le dérivé dibenzylidénique et une certaine quantité de produits résineux dont on ne peut empêcher la formation.

Le dérivé monosubstitué est recristallisé dans l'éther ou l'éther de pétrole. On l'obtient ainsi en beaux cristaux

incolores fusibles à 59° et répondant à la formule



Même dans les meilleures conditions, le rendement de cette opération ne dépasse pas 25 à 30 pour 100; nous avons donc cherché à opérer cette condensation d'une autre manière. Nous avons choisi parmi les agents de condensation le mélange de pyridine et pipéridine, le chlorure de zinc, l'acide chlorhydrique sec. Ces divers essais ne nous ont jamais donné que le dérivé dibenzylidénique.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la benzylidène-β-méthylcyclohexanone active.

Nous avons procédé de la manière suivante : on prépare une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium en prenant 21^g d'iodure de méthyle et 3^g,6 de magnésium.

Dans cette solution on introduit peu à peu 30^g de benzylidène-β-méthylcyclohexanone.

On opère dans un ballon muni d'un bon réfrigérant ascendant : à chaque addition du composé cétonique il se produit un bouillonnement de l'éther accompagné d'un fort dégagement de chaleur. En même temps il se produit une coloration jaune, mais qui disparaît aussitôt. La réaction est instantanée. On traite ensuite le contenu du ballon par de la glace pilée, puis on ajoute une solution aqueuse saturée et froide de *chlorhydrate d'ammoniaque* pour éliminer la magnésie.

[L'emploi de NH⁴Cl est très important, de même que le refroidissement. En effet, des échauffements brusques d'une part et aussi des quantités mêmes très petites

d'acides sulfurique, chlorhydrique ou acétique amènent immédiatement une coloration brune de la solution étherée contenant les produits de la réaction. Il se forme aussitôt des produits résineux d'où l'on ne peut plus retirer aucun composé défini. Cette remarque s'applique également si l'on emploie les iodures alcooliques supérieurs.]

La solution étherée surnageante est séparée dans un entonnoir à robinet, lavée à l'eau et séchée sur le sulfate de soude; on filtre, puis on chasse l'éther par distillation au bain-marie. On arrête la distillation quand le volume de la solution est réduit à environ 100^{cm}. On achève d'évaporer l'éther, à température ordinaire, dans un cristalliseur.

Dans ces conditions on obtient comme résidu un liquide jaune clair. Par addition d'un peu d'éther de pétrole, il s'en sépare des flocons blancs d'un produit cristallisé qu'on filtre rapidement (environ 0^g, 7).

Étude du liquide filtré. — Le liquide filtré qui ne précipite plus par l'éther de pétrole est fractionné sous pression réduite.

Sous 11^{mm} de mercure, la distillation commence vers 150° et se maintient pendant presque toute la durée de l'opération à 153°, puis sur la fin monte un peu.

Il a distillé ainsi 20^g à 153°.

Du résidu nous avons pu retirer une petite quantité du produit solide précipité par l'éther de pétrole.

La portion 153°, fractionnée à nouveau, a donné sous 9^{mm} de mercure :

De 135° à 143°.....	3 ^g	de liquide jaune
De 143° à 144°.....	11	» incolore
De 144° à 155°.....	5	» jaune épais

La portion 143°-144° est un liquide incolore, d'odeur

agréable. Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2300	0,2099
» de CO ²	0,7515	0,6896
» de H ² O.....	0,1915	0,1715

	Trouvé.	
C pour 100.....	89,11	89,60
H pour 100.....	9,31	9,14
	<u>98,42</u>	<u>98,74</u>

Après de nouveaux fractionnements faits avec le plus grand soin, nous avons obtenu des chiffres un peu plus élevés pour le carbone :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2012	0,1953
» de CO ²	0,6657	0,6455
» de H ² O.....	0,1646	0,1605

	Trouvé.	
C pour 100.....	90,23	90,14
H pour 100.....	9,16	9,19
	<u>99,39</u>	<u>99,33</u>

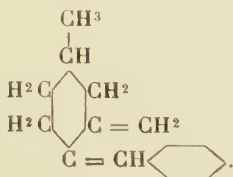
Ces résultats nous ont amené à conclure que ce produit est un carbure formé par perte d'eau d'un produit oxygène intermédiaire.

On a, en effet, pour C¹⁵H¹⁸ :

C pour 100.....	90,91
H pour 100.....	9,09

Si ce produit est analogue au méthènementthane de

Grignard, il aurait pour formule



Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +16^\circ 30'$.

Étude du produit solide précipité par l'éther de pétrole. — Le produit cristallisé que nous avons obtenu au début des opérations a été recristallisé dans l'éther; nous avons eu ainsi 0^g,2 de belles aiguilles blanches fusibles à 158°.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

		Trouvé.
Poids de substance.	0,1828	C pour 100... 76,0
» de CO ²	0,5121	H pour 100.. 9,40
» de H ² O.....	0,1545	

Il est très soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, très peu soluble dans l'éther de pétrole.

Ce produit se forme également quand on traite la benzylidène-*m*-méthylcyclohexanone par l'iodure de propyle normal, ainsi qu'on le verra plus loin. Le produit obtenu dans ce dernier cas possède les mêmes propriétés physiques et a donné les résultats analytiques suivants :

C pour 100.....	76,19	76,37
H »	9,28	9,27

Il y a lieu de penser que ce corps est le même que celui déjà décrit par Tétry (1).

Cet auteur signale, en effet, un composé retiré des eaux

(1) TÉTRY, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 303.

mères de cristallisation de la benzylidènemétaméthylcyclohexanone, se présentant sous l'aspect de belles aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther et très peu dans l'éther de pétrole. Tétry donne comme point de fusion 153°-155°. Les nombres trouvés à l'analyse sont :

C pour 100.....	76,35	76,23
H » 	9,26	9,13

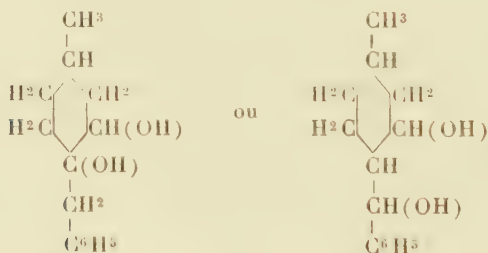
Ces nombres sont très voisins de ceux que nous avons obtenus et correspondent à la formule $C^{14}H^{20}O^2$, pour laquelle on a :

C.....	76,37	H.....	9,09
--------	-------	--------	------

Ce corps résulterait de l'hydrogénation avec fixation d'eau de la benzylidènemétaméthylcyclohexanone :



Tétry a pu en faire un dérivé diacétylé qui, saponifié par la potasse alcoolique, régénère le corps primitif. Ce composé serait par suite un glycol auquel l'auteur attribue l'une des deux formules suivantes :



Action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la benzylidène β-méthylcyclohexanone active.

Nous avons opéré comme dans le cas précédent en versant une solution étherée de 20^g de la cétone dans

l'iodure d'éthylmagnésium préparé avec 24^g de magnésium et 16^g d'iodure d'éthyle.

A chaque addition apparaît une coloration jaune qui disparaît aussitôt par agitation. On observe aussi une forte ébullition de l'éther avec élévation de température.

On décompose le produit de la réaction aussitôt après avoir versé le composé cétonique, car la réaction est immédiate. A cet effet, on traite le contenu du ballon par l'eau glacée, puis par une solution saturée et froide de chlorhydrate d'ammoniaque, pour les raisons que nous avons données plus haut.

Dans ces conditions, la couche étherée qui surnage demeure parfaitement incolore et limpide.

On lave à l'eau, puis on sèche sur SO^3Na^2 . L'éther est chassé par distillation au bain-marie et la solution concentrée au volume de 100^{cm}³ environ. On obtient ainsi, après avoir achevé la séparation de l'éther restant, un liquide sirupeux incolore où apparaissent bientôt de nombreux cristaux.

On ajoute un peu d'éther de pétrole pour diluer et l'on filtre. Sur le filtre, il reste environ 5^g de cristaux incolores.

Étude de la liqueur filtrée. — Fractionné sous pression réduite de 10^{mm} de mercure, le liquide filtré a commencé à distiller à 159°, puis la plus grande partie distille à 163°-166°.

Du résidu de la distillation on peut retirer une petite quantité du produit solide.

La portion 163° redistillée a donné, sous la même pression de 10^{mm} de mercure :

3 ^g	distillant à	155°-160°,
6 ^g	»	160°-162°.

Cette dernière portion, fractionnée à son tour, a passé

tout entière à la même température sous la même pression. On ne peut éviter cependant qu'elle renferme toujours une petite quantité du produit solide séparé d'autre part.

Soumis à l'analyse, ce liquide a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2008	0,2054
» de CO ²	0,6612	0,6760
» de H ² O.....	0,1673	0,1736

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ²⁰ .
C pour 100.....	89,81	89,76	90,56
H pour 100.....	9,32	9,45	9,45
	99,13	99,21	99,99

C'est un liquide épais, incolore, d'odeur agréable. Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = + 34^{\circ}7'$.

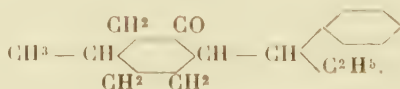
Étude du produit solide. — Le produit solide est recristallisé dans l'alcool bouillant : par refroidissement, on obtient de très beaux cristaux incolores, fusibles à 135°.

L'analyse a donné :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2095	0,2053
» de CO ²	0,6390	0,6267
» de H ² O.....	0,1810	0,1758

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ²² O.
C pour 100.....	83,19	83,26	83,48
H pour 100.....	9,66	9,58	9,56

ce qui correspond à la formule



Il est soluble dans l'alcool à chaud, peu à froid, assez soluble dans le benzène, le toluène, l'éther, très soluble dans le chloroforme.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -43^{\circ}30'$.

Ce composé, traité par les agents déshydratants, acide formique, acide pyruvique, est resté inaltéré.

Traité par le chlorure de benzoyle à chaud et également par les chlorures d'acétyle et de benzoyle à froid, en présence de pyridine pendant 24 heures, d'après la méthode indiquée par Thiele (¹), ce produit n'est pas non plus entré en réaction.

**Action de l'iodure de *n*-propylmagnésium
sur la benzylidène-*m*-méthylcyclohexanone active.**

Nous avons opéré d'une manière analogue à celle employée pour les iodures alcooliques homologues inférieurs.

A la solution dans l'éther de C^3H^7MgI normal, on ajoute, par petites portions, 25^g du dérivé cétonique en solution étherée concentrée.

A chaque addition il se produit, comme dans les cas précédents, une coloration jaune qui disparaît rapidement. Comme nous avons employé dans le cas présent quantités équimoléculaires de $C^3H^7MgI_{\text{norm.}}$ et de la cétone, le liquide vire brusquement au jaune quand toute la benzylidène- β -méthylcyclohexanone a été versée.

Il se produit également un échauffement notable. On décompose par le chlorhydrate d'ammoniaque en évitant toute élévation de température. La solution étherée est, après lavage à l'eau, séchée sur le sulfate de soude anhydre.

La solution étherée, après élimination de l'éther, laisse comme résidu un liquide épais jaune clair.

(¹) THIELE, *Ber.*, t. XXXII, 1899, p. 1296.

1° Par addition d'éther de pétrole, il s'en sépare 1^e environ de produit cristallisé.

Ce produit fond, après recristallisation dans l'éther, à 158°.

Soumis à l'analyse, il a donné comme résultats :

	I.	II.
Poids de substance.	0,2043	0,1949
» de CO ²	0,5707	0,5458
» de H ² O.....	0,1696	0,1615

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ² .
C pour 100.....	76,19	76,37	76,37
H pour 100.....	9,28	9,27	9,09

Très soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, presque insoluble dans l'éther de pétrole, ce produit est le même que celui isolé dans le cas de l'iodure de méthyle.

2° *Le liquide jaune filtré*, après élimination de ce corps, prend après 24 heures un aspect gélatineux. On peut en séparer, par essorage, environ 7^e d'un produit cristallisé

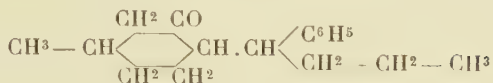
Celui-ci, purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique, est obtenu sous forme de belles aiguilles blanches fusibles à 84°.

L'analyse de ce corps a donné :

	I.	II.
Poids de substance.	0,1985	0,1976
» de CO ²	0,6073	0,6048
» de H ² O.....	0,1771	0,1762

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁷ H ²⁴ O.
C pour 100.....	83,44	83,47	83,60
H pour 100.....	9,98	9,97	9,83

ce qui correspond à la formule



Ce composé est soluble dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique à chaud, peu à froid; soluble dans le benzène; très soluble dans le chloroforme.

Son pouvoir rotatoire est $(\alpha)_D = -37^{\circ}6'$.

Il reste inaltéré quand on le traite par des agents déshydratants comme l'acide formique.

Un essai de benzylation de ce corps ne nous a donné aucun résultat.

3° *Après séparation de ces deux produits solides*, il nous reste encore un liquide jaune. Celui-ci a été fractionné sous pression réduite.

Nous avons recueilli 12^g passant à 181°-185° sous 14^{mm} de mercure.

Fractionnée à nouveau, cette portion distille à 181°-184° sous la même pression.

C'est un liquide épais qui, après quelque temps, abandonne encore une petite quantité du corps fondant à 84°.

Action des organomagnésiens de la série aromatique sur la benzylidène-*m*-méthylcyclohexanone.

Plusieurs essais, tentés dans le but d'obtenir des résultats analogues aux précédents avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}^2$ et $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\text{MgBr}$, ne nous ont donné aucun résultat satisfaisant.

CONCLUSIONS.

I. Nous avons condensé la cyclohexanone avec les aldéhydes benzoïque, cuminique, métaoxybenzoïque, para-oxybenzoïque, anisique; la vanilline, le pipéronal.

Nous avons ainsi préparé les dérivés disubstitués correspondants. Nous avons observé que l'emploi d'un mélange de pyridine et de pipéridine comme agent de condensation conduit à de meilleurs rendements que l'éthylate de sodium.

II. Nous avons fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur la dibenzylidèncyclohexanone. Nous avons ainsi obtenu :

1° En présence d'éther : un produit que nous n'avons pu identifier;

2° En présence de toluène : un corps résultant de la fixation d'un groupe hydrocarboné;

3° Par addition de chlorure de benzoyle aux produits en réaction, nous avons obtenu le dérivé benzoylé correspondant;

4° Un produit de saponification de ce dernier;

5° Nous avons préparé aussi un dérivé benzoylé avec le bromure de toluylmagnésium para.

III. En dernier lieu, nous avons étudié l'action des dérivés organomagnésiens sur la benzylidène-*m*-méthylcyclohexanone active et nous avons obtenu :

Avec CH_3MgI : le carbure $\text{C}^{15}\text{H}^{18}$; le produit de Tétray $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^2$.

Avec C^2H^5MgI : le carbure $C^{16}H^{20}$; le composé $C^{16}H^{22}O$ résultant de la fixation d'un groupe hydrocarboné sur le composé cétonique.

Avec C^3H^7MgI : le carbure $C^{17}H^{22}$; le composé $C^{17}H^{24}O$ analogue au composé oxygéné homologue inférieur.

Vu et approuvé :

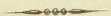
Paris, le 17 juin 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 juin 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Ébullioscopie.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 juin 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 juin 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

43664 Quai des Grands-Augustins, 55.
